

Rec'd PCT/PIO 28 SEP 2004

PCT/JP03/03912

10/509156

日本国特許庁

27.03.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-098039

[ST.10/C]:

[JP2002-098039]

出願人
Applicant(s):

科学技術振興事業団
岡山大学長
株式会社アライドマテリアル

REC'D 23 MAY 2003

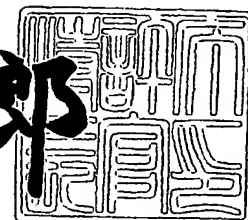
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

出証番号 出証特2003-3033470

【書類名】 特許願

【整理番号】 P013P02

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 8/24
C22C 32/00
C22C 27/04

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市清水 1 - 1 4 - 1 0

 【氏名】 高田 潤

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県玉野市玉 2 - 1 2 - 2 1

 【氏名】 長江 正寛

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県岡山市学南町 3 - 3 - 3 0 山田コーポ S 1 0 1

 【氏名】 中西 真

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県富山市米田すずかけ台 2 - 1 - 8

 【氏名】 瀧田 朋広

【特許出願人】

 【持分】 050/100

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

 【持分】 040/100

 【識別番号】 394025980

 【氏名又は名称】 岡山大学長

【特許出願人】

 【持分】 010/100

【識別番号】 000220103

【氏名又は名称】 株式会社アライドマテリアル

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 12,600円

【その他】 国等以外の全ての者の持ち分の割合 0 6 0 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 持分証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐食性・高強度・高靱性窒化处理M_o合金加工材とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M_o合金加工材中に固溶した窒化物形成金属元素が内部窒化されて生成した微細窒化物が内部に分散され、さらに、加工材表面の加工組織または回復組織が外部窒化されて生成したM_o窒化物層が表面に形成されていることを特徴とする高耐食性・高強度・高靱性窒化处理M_o合金加工材。

【請求項2】 加工材表面のM_o窒化物は δ -M_oN、 γ -M_o₂Nまたは β -M_o₂Nの少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載の窒化处理M_o合金加工材。

【請求項3】 M_o窒化物層と加工材内部の母相との間の層が加工組織または回復組織を持つことを特徴とする請求項1または2記載の窒化处理M_o合金加工材。

【請求項4】 合金の内部が再結晶組織であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の窒化处理M_o合金加工材。

【請求項5】 M_oを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に段階的に処理温度を上げて内部窒化处理を行い、次いで外部窒化处理を行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の窒化处理M_o合金加工材の製造方法。

【請求項6】 内部窒化处理をN₂ガスで行い、次いで外部窒化处理をNH₃ガスで行うことを特徴とする請求項5記載の窒化处理M_o合金加工材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内部窒化处理と外部窒化处理を組み合わせることで強度・靱性の他に耐食性を改善した窒化处理M_o合金加工材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Moは融点が約2600℃と高く、他の高融点金属に比べて比較的機械的強度に優れており、熱膨張率が小さく、電気伝導性・熱伝導性が良好、溶融アルカリ金属や塩酸に対する耐食性が良好、などの特徴を有し、電極、管球用部品、半導体部品、耐熱構造部品、原子炉用材料などの用途がある。

【0003】

しかし、加工組織を有する加工材ではクラック伝播が困難で高靱性を示すのに対して、一旦、加熱（約1050℃以上）後の再結晶材では、クラック伝播が容易になり脆化するので高温強度が十分ではなく、高温強度を改善したMo合金としてTZM合金（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C）やTZC（Mo-1.5Nb-0.5Ti-0.03Zr-0.03C）合金が開発されている。

【0004】

本発明者らは、先に、多段階の内部窒化処理を行って超微細窒化物を分散含有させたMoなどの高融点金属合金加工材において、加工材の少なくとも表面側は加工組織を維持したままとすることにより高靱性・高強度が得られることを見出した（特開2001-73060号公報）。

【0005】

Moは上記のように優れた特性を有するが、熱濃硫酸や硝酸などの酸化性の酸に対する耐食性がない。耐食性改善に関して、本発明者らは、MoおよびMo系合金を窒化処理して厚さ0.5～10μmのMo₂N層を設けた高耐食性Mo系複合材料を開発した（特開平11-286770号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

超苛酷腐食条件下（例えば、沸騰濃硫酸溶液）での装置材料としては、現在までTa金属しか有用でなかった。しかし、Ta金属は低強度であり、特に高温での強度は低く、高強度が要求される装置・構造材料としては適していない。また、Ta金属に代わる材料として本発明者らが開発した上記の高耐食性Mo系複合材料は製造過程において母材が再結晶する結果、材料全体が脆化する欠点があった。

【0007】

そこで、本発明は、沸騰濃硫酸溶液（例：75% H_2SO_4 水溶液（180℃））など超苛酷腐食条件下でも十分に高耐食性および高強度を示し、その上、高温においても高強度で、かつ低温でも高靱性を有するこれまでにない物性を合わせ持つ革新的材料とその効率的な製造方法の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Mo加工材に内部窒化处理と外部窒化处理を組み合わせることにより、効率的に安価に高強度・高靱性とともな酸化性の酸に対しても優れた耐食性を有するMo合金加工材が得られることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、Mo合金加工材中に固溶した窒化物形成金属元素が内部窒化されて生成した微細窒化物が内部に分散され、さらに、加工材表面の加工組織または回復組織が外部窒化されて生成したMo窒化物層が表面に形成されていることを特徴とする高耐食性・高強度・高靱性窒化处理Mo合金加工材である。

【0010】

また、本発明は、加工材表面のMo窒化物は $\delta\text{-MoN}$ 、 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ または $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ の少なくとも1種からなることを特徴とする上記の窒化处理Mo合金加工材である。

【0011】

また、本発明は、Mo窒化物層と加工材内部の母相との間の層が加工組織または回復組織を持つことを特徴とする上記の窒化处理Mo合金加工材である。

【0012】

また、本発明は、合金の内部が再結晶組織であることを特徴とする上記の窒化处理Mo合金加工材である。

【0013】

さらに、本発明は、Moを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に段階的に処理温度を上げて内部窒化处理を行い、次いで外部窒化处理を行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか

に記載の窒化処理Mo合金加工材の製造方法である。

また、内部窒化処理を N_2 ガスで行い、次いで外部窒化処理を NH_3 ガスで行うことを特徴とする上記の窒化処理Mo合金加工材の製造方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の窒化処理Mo合金加工材の断面構造の一例を示す模式図である。図1に示す本発明の窒化処理Mo合金加工材は、加工材1の内部の表面側に分散したナノサイズ窒化物粒子2の層、加工材の表面の加工組織または回復組織層3が外部窒化されて生成した Mo_2N 表面層4と加工材の内部のMo再結晶層5からなる三層構造となる。加工材が比較的薄い場合には内部まで完全に加工組織が保持されたままとすることも可能であり、その場合はMo再結晶層5のない二層構造となる。

【0015】

加工材は、Moを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した希薄合金を圧延などの加工を行ったものである。なお、希薄合金とは固溶体合金の溶質元素の濃度が約5重量%以下の微量含有される合金をいう。

【0016】

本発明の高耐食性・高強度・高靱性窒化処理Mo合金加工材は下記の内部窒化処理(1)～(3)と外部窒化処理(4)により製造される。図2の(1)～(3)は、段階的に処理温度を上げて行う内部窒化処理(1)～(3)の各段階の加工材の組織を示す模式図である。

【0017】

(1) 第1段窒化処理：窒化雰囲気中において再結晶上限温度以下で、かつ再結晶下限温度 $-200^{\circ}C$ 以上の温度で加熱して、窒化物形成用金属元素の超微細窒化物粒子を分散形成させる。第1段窒化処理では、希薄合金加工材の加工組織X1を維持したまま窒素を加工材に拡散することにより母相中に固溶されている窒化物形成金属元素を優先窒化して直径 $1\sim 2\text{nm}$ 程度のサブナノ板状窒化物粒子を形成し、母相に分散させる。なお、優先窒化とは、母相の金属ではなく窒化物

形成元素のみが優先的に窒化される現象をいう。この窒化処理により生成した析出粒子のピン止め効果により加工材表面部の再結晶温度が上昇する。

【0018】

(2) 第2段窒化処理：窒化雰囲気中において第1段窒化処理で得られた加工材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、超微細窒化物粒子を粒成長させ安定化させる。第2段窒化処理により析出粒子の成長・安定化により再結晶温度がさらに上昇する。窒化時に加工材内部は再結晶し加工組織X2が残るが、加工材が比較的薄い場合（3mm以下）には内部まで完全に加工組織の保持が可能である。

【0019】

(3) 第3段以降の窒化処理：窒化雰囲気中において前段処理で得られた加工材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、窒化物粒子を粒成長させ安定化させる。第3段以降の窒化処理は、加工組織X3を残したまま、窒化物粒子の更なる成長・安定化を目的とするものであり、太さ約10nm、長さ約50nmの棒状窒化物粒子がMo母相に均一に分散する。第3段以降の第4段、第5段などの窒化処理は適宜行うことができる。

【0020】

(4) 外部窒化処理：強い窒化処理によりMoの窒化物層を表面に形成する。窒化雰囲気は、アンモニアガス雰囲気、N₂ガス雰囲気、フォーミングガス雰囲気（水素ガス：窒素ガス＝1：9～5：5）、およびこれら三者のガスのそれぞれにプラズマ放電させた雰囲気などいずれでもよい。形成されるMo窒化物は δ -MoN、 γ -Mo₂Nまたは β -Mo₂Nの少なくとも1種からなる。Mo窒化物表面層と加工材内部の母相との間には加工組織または回復組織が残るようにする。

【0021】

外部窒化処理の加熱処理温度と皮膜の厚さの関係をMo-0.5wt%Ti合金の場合について下記の表1に示す。加熱温度が高いほど膜厚が大きくなる。耐食性の観点からは膜厚は厚い方がよいといえるが、厚くするにつれ韌性（曲げ特性）が低下することが分かった。したがって、韌性と耐食性を兼ね備える条件としては、900℃以下の外部窒化処理（厚さ約3mm以下）とする必要がある。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

1100℃, 4h	1000℃, 4h	940℃, 4h	900℃, 4h	850℃, 4h	800℃, 4h
30.0 μ m	14.0 μ m	4.7 μ m	2.8 μ m	1.7 μ m	1.1 μ m

【 0 0 2 3 】

本発明の窒化処理M_o合金加工材は、半導体・セラミックス・金属高温焼成用支持板、高温加熱炉用ヒーター、高温加熱炉用部材、腐食環境下の化学設備・装置用構造材（高温焼却炉等も含む）、超臨界・亜臨界溶液反応装置材料などの他、硫酸、硝酸などの酸化性の酸用の耐酸容器や管材、超苛酷腐食条件下（例えば、沸騰濃硫酸溶液）での装置材料、超高温ヒーター、金属射出成型金型、ディーゼルエンジン用噴射ノズルなどとして有用である。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

実施例 1

厚さ1mm、一辺10mmの平板状のM_o-1.0wt%Ti合金加工材をN₂ガス（1気圧）気流中にて加熱温度を変えて4段内部窒化した。加熱温度は、900℃→950℃→1200℃→1500℃とした。

【 0 0 2 5 】

この多段窒化処理により、加工材の表面域（表面から深さ約200 μ mまで）は加工・回復組織を保持し（内部は再結晶組織）、加えて微細なTiN粒子を分散析出させた。さらに、NH₃ガス（1気圧）気流中にて1000℃、4時間外部窒化処理して可能材の表面に厚み14.0 μ mのM_o窒化物（ γ -M_o₂Nなど）層を形成した。

【 0 0 2 6 】

この加工材では、加工材の表面がM_o窒化物層、その内側が微細TiN粒子が分散析出した加工・回復結晶粒組織のM_oを母相とする固溶元素の窒化物層、さらにその内側は大きな等軸再結晶粒組織のM_o合金層の三層構造を呈する。

【 0 0 2 7 】

次に、苛酷腐食環境下での耐食性を検討するため、75%濃硫酸沸騰溶液（1

85℃) 中で腐食試験を行った結果を図3に示す。図3中には、比較試料として純Moの結果も示す。純Moの腐食速度は8mm/年と高く、激しく腐食するのに対して、本発明の加工材は0.076mm/年(実施例1)と殆ど腐食せず、ほぼ完全耐食性(腐食速度:<0.05mm/年)を示すことが見出された。

実施例2

Mo-0.5wt%Ti合金加工材をN₂ガス(1気圧)気流中にて加熱温度を変えて3段内部窒化した。温度は、900℃→1200℃→1500℃とした。3段内部窒化处理したMo合金を、さらに、1気圧NH₃気流中で900℃、4h加熱(外部窒化处理)して、加工材表面にMo窒化物(δ -MoN, γ -Mo₂N)層を均一に形成した。この多段窒化处理により、微細TiN粒子が分散析出し、加工・回復結晶粒組織の内部窒化層は310 μ mであり、Mo窒化物の外部窒化層は2.8 μ mであった。また、加工材表面のX線回折パターンより、 δ -MoNと γ -Mo₂Nの外部窒化物層の形成が認められた。

【0028】

75%濃硫酸沸騰溶液(185℃)中で腐食試験を行った結果を図3に示す。実施例2の加工材では、0.046mm/年と殆ど腐食せず、完全耐食性(腐食速度:<0.05mm/年)を示す。

【0029】

さらに、実施例2の3段内部窒化处理(900℃→1200℃→1500℃)した加工材とその後に外部窒化处理(900℃-4h)した加工材の室温における曲げ強度(降伏強度と最大強度)を表2に示す。また、図4に(a)断面組織写真と(b)曲げ試験後の試片のマクロ写真を示す。

【0030】

表2より、実施例2の900℃、4h外部窒化处理した加工材(Mo窒化物層厚さ:約2.8 μ m)の降伏強度と最大強度は、いずれも3段内部窒化处理材(高強度・高靱性化)と同程度の高い応力値を示すことが見出された。

【0031】

即ち、本発明の窒化处理Mo合金加工材は高耐食性ととともに極めて高い強度を有することが明らかとなった。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

	純 Mo	3 段内部窒化材	3 段内部窒化+外部窒化 (2.8 μ m)
降伏強度	550MPa	1190MPa	1280MPa
最大強度	750MPa	1620MPa	1870MPa

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明は、窒化処理のみにより効率的に安価に高強度・高靱性とともな酸化性の酸に対しても優れた耐食性を有し、極限腐食環境に対応できる窒化処理 Mo 合金加工材を提供するもので、従来の Mo または Mo 合金の各種用途はもちろん、超苛酷腐食条件下（例えば、沸騰濃硫酸溶液）での装置材料、超高温ヒーター、金属射出成型金型、ディーゼルエンジン用噴射ノズルなどの各種用途への Mo 材料の実用化に貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の窒化処理 Mo 合金加工材の断面構造を示す模式図である。

【図 2】

本発明の窒化処理 Mo 合金加工材を製造する工程における内部窒化処理（1）～（3）の各段階の加工材の組織を示す模式図である。

【図 3】

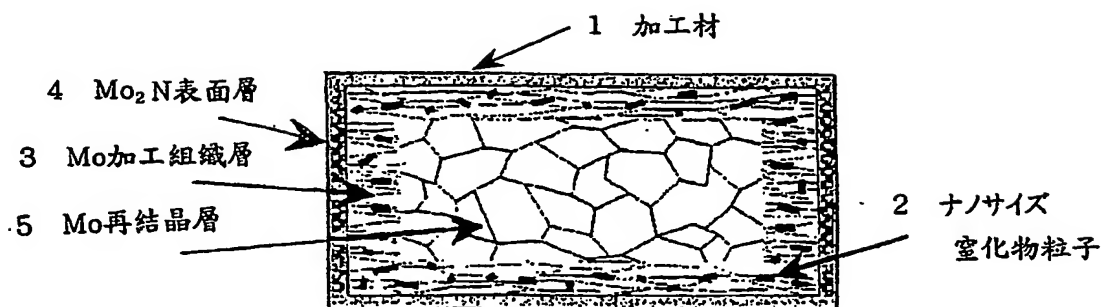
実施例 1 および実施例 2 により得られた窒化処理 Mo 合金加工材と比較例（純 Mo 材料）の腐食試験結果を示すグラフである。

【図 4】

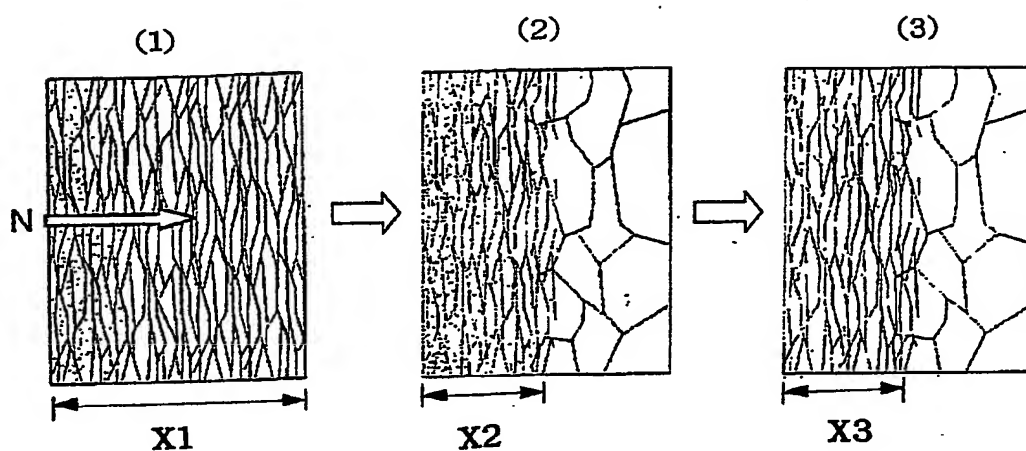
実施例 2 により得られた窒化処理 Mo 合金加工材の図面代用断面組織写真（a）および曲げ試験後の窒化処理 Mo 合金加工材試片の図面代用マクロ写真（b）である。

【書類名】 図面

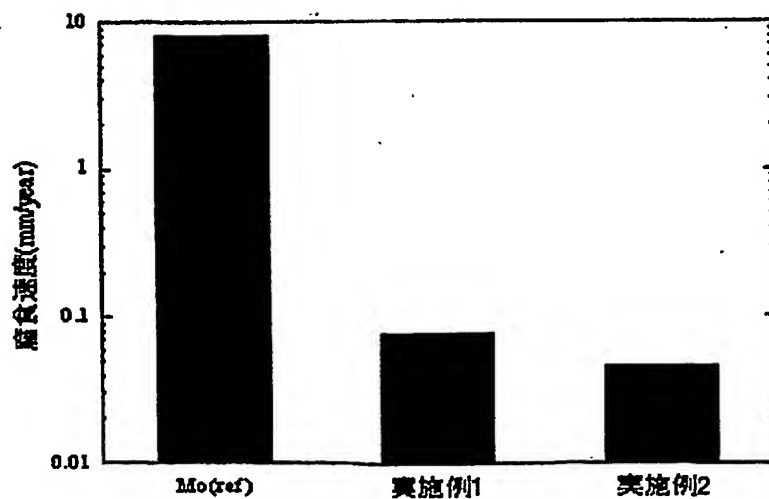
【図1】



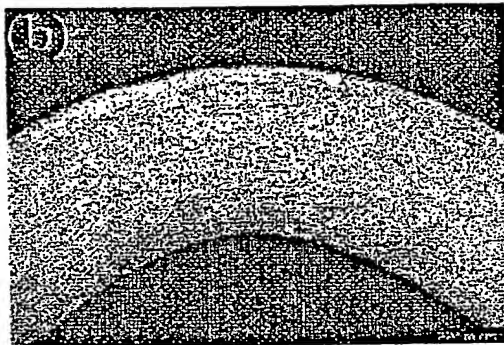
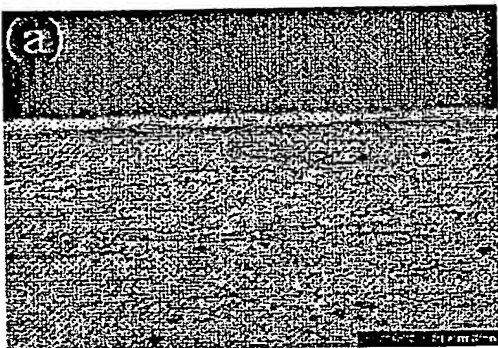
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 沸騰濃硫酸溶液（例：75% H_2SO_4 水溶液(180℃)）など超苛酷腐食条件下でも十分に高耐食性および高強度を示し、その上、高温においても高強度で、かつ低温でも高靱性を有するこれまでにない物性を合わせ持つ革新的材料とその効率的な製造方法の提供。

【構成】 Mo合金加工材中に固溶した窒化物形成金属元素が内部窒化されて生成した微細窒化物が内部に分散され、さらに、加工材表面の加工組織または回復組織が外部窒化されて生成したMo窒化物層が表面に形成されていることを特徴とする高耐食性・高強度・高靱性窒化处理Mo合金加工材。Moを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に段階的に処理温度を上げて内部窒化处理を行い、次いで外部窒化处理を行うことにより製造する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[394025980]

1. 変更年月日	1994年11月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県岡山市津島中一丁目1番1号
氏 名	岡山大学長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220103]

1. 変更年月日	2000年10月16日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都台東区北上野二丁目23番5号
氏 名	株式会社アライドマテリアル